

Method for producing porous carbon material product

Patent Number: ☐ US5916499
Publication date: 1999-06-29
Inventor(s): HOKKIRIGAWA KAZUO (JP); MATSUDA KANJI (JP); SHIKANO SHUJUN (JP); MURAYAMA JUNICHI (JP); TAKAHASHI TAKEHIKO (JP)
Applicant(s): SANWA YUSHI KABUSHIKI KAISHA (JP)
Requested Patent: ☐ JP10101453
Application Number: US19970927293 19970911
Priority Number(s): JP19960322354 19961001
IPC Classification: C01B31/02
EC Classification: C04B38/00C
Equivalents: AU3930897, ☐ AU719314

Abstract

The bran has been less usable and have not been treated as industrial resources. The present invention is a method for producing a porous carbon material product and a hard porous carbon material product which have wide variety of functionalities utilizing such bran which is burned and carbonized stably. The method according to the present invention comprises of the steps of kneading bran with a thermosetting resin and an adequate amount of a solution including an adhesive paste or water, the bran is such as rice bran or wheat bran adjusted grain size; granulating the bran kneaded to predetermined grain size or less; molding the bran granulated in a metal mold by pressurizing and degassing to be a mold; burning and carbonizing the mold detached from the metal mold by heating to desired final burning temperature at a predetermined rate under inactive gas atmosphere or under vacuum; and cooling the mold from the final burning temperature to normal temperature at a predetermined rate.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101453

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁴
C 0 4 B 38/06

識別記号

F I
C 0 4 B 38/06

F

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-322354

(22) 出願日 平成8年(1996)10月1日

(71) 出願人 396009458

三和油脂株式会社

山形県天童市一日町4丁目1-2

(72) 発明者 村 山 順 一

山形県天童市一日町四丁目1番2号 三和
油脂株式会社内

(72) 発明者 松 田 莞 賢

山形県天童市一日町四丁目1番2号 三和
油脂株式会社内

(72) 発明者 鹿 野 秀 順

山形県天童市一日町四丁目1番2号 三和
油脂株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐々木 寅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 糖類を主原料とする多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品の製造方法に関するものであり、これまで利用価値が低く、工業用資源と見做されることもなかった糖類を、応用範囲の広い高機能製品である多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品に効率的且つ安定して焼成、炭化できるようにする、極めて新規な構成からなる多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品の製造方法を提供する。

【解決手段】 粒度を調整した糖類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された糖類を所定粒度以下に造粒する工程、それら粒状物を所望する金型内に充填した上、加圧、脱気しながら成形する工程、金型から脱型した成形品を不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って所望する最終焼成温度にまで達しさせて焼成、炭化する工程、および最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とからなる多孔性炭素材製品の製造方法である。

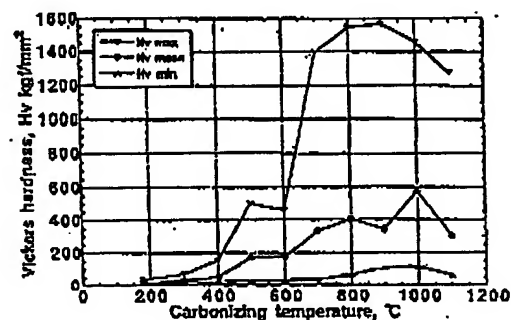


図1 糖類の焼成温度とビッカース硬度

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒度を調整した米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を所定粒度以下に造粒する工程、それら粒状物を所望する金型内に充填した上、加圧、脱気しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って所望する最終焼成温度にまで達させて焼成、炭化する工程、および最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とからなる多孔性炭素材製品の製造方法。

【請求項2】 20メッシュアンダーの米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を、60～80℃程度まで加温して揮発性物質を除去しながら造粒する工程、篩に掛けて所定粒度以下に造粒した粒状物を、所望する金型内に充填してから加圧、脱気を繰り返しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を、不活性ガス雰囲気中または真空中で焼成、炭化する工程、および最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とからなる多孔性炭素材製品の製造方法。

【請求項3】 不活性ガス雰囲気中または真空中での焼成、炭化工程が、室温から250℃までは1.2℃/分、250℃から350℃まで1℃/分、350℃から500℃まで1.2℃/分の昇温速度で実施されるものとし、最終焼成温度が500℃以下の場合、その最終焼成温度で3時間保持した後、冷却工程では、1.5℃/分の降温速度で常温まで冷却されるようにしたことを特徴とする、請求項1または2何れか記載の多孔性炭素材製品の製造方法。

【請求項4】 粒度を調整した米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を加温して揮発性物質を除去しながら造粒する工程、篩に掛けて所定粒度以下に造粒した粒状物を、所望する金型内に充填してから加圧、脱気を繰り返しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を、不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って昇温させていき、最終焼成温度で略700℃以上の温度で焼成、炭化する工程、および最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とからなる硬質多孔性炭素材製品の製造方法。

【請求項5】 20メッシュアンダーの米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を、60～80℃程度まで加温して揮発性物質を除去しながら造粒する工程、篩に掛けて所定粒度以下に造粒した粒状物を、所望する金型内に充填してから加圧、脱気を繰り返しながら成形する工程、金型から脱

型した成型品を、不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って昇温させていき、最終焼成温度略700℃以上の温度で焼成、炭化する工程、最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程、およびその製品を酸性水溶液中で電解精製処理する工程とからなる硬質多孔性炭素材製品の製造方法。

【請求項6】 不活性ガス雰囲気中または真空中での焼成、炭化工程が、室温から250℃までは1.2℃/分、250℃から350℃まで1℃/分、350℃から500℃まで1.2℃/分、500℃で1時間保持した上、500℃から目的とする最終焼成温度まで2℃/分の昇温速度で昇温され、最終焼成温度で2時間保持した後、冷却工程では、1.5℃/分の降温速度で常温まで冷却されるようにしたことを特徴とする、請求項4または5何れか記載の硬質多孔性炭素材製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の目的】この発明は、米糠や麩等に代表される麩糠類を原料とする多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品の製造方法に関するものであって、それまで利用価値が低く、工業用資源と見做されることもなかった麩糠類を、応用範囲の広い高機能製品である多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品に効率的且つ安定して焼成、炭化できるようにする、極めて新規な構成からなる多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品の製造方法を提供しようとするものである。

【0002】

【従来技術】我が国の主要穀物である米からは、副産物として大量の初殻や糠が発生する。また、同様に、麦や蕎麦、大豆等の穀類からも大量の殻や麩（フスマ）を生じさせ、それら殻や麩糠類等、穀類からの副産物の多くは、邪魔者として焼却処分に回されてしまいか、あるいは、米糠は搾油して米糠油を製造したり、殻（特に初殻）の極一部が暗渠用資材や燐灰等として利用される外、その製炭過程で留出された乾留気化物が、凝縮されて防虫剤や動物忌避剤、土壌改良剤、水虫治療薬等として利用されることもある。

【0003】しかし、脱脂糠を含む麩糠類は、大部分が飼料化あるいは草培地化されたり、肥料化される等して農業用資材に活用される程度の利用に止まっていることから、これら麩糠類の工業用資材としての有効利用が模索され続けてきている。その一つが、麩糠類を炭素化する技術である。この麩糠類の炭素化は、小規模には、バッチ式で蒸し焼きする方法で、また、大規模には、ロータリーキルンや多段流動床炉等で連続的に焼成する方法等で実施されることとなるが、麩糠類が非常に微細な粉末体であって、通気性や熱伝導性が悪い上、僅かとはいえ油脂分を含有していることにも災いされ、燃え尽きて灰化してしまう割合も多く、効率的且つ完全な炭素化が難しいという経済効率上の大きな難点と、加えて、製造

された炭化物は、細かくて飛散し易い性状のものとなつてしまい、取り扱い上の不便さが伴うといった問題等から、あまり積極的な事業化が成されてきた実績もなく、したがって、麩糠類から形成した炭化物、所謂「炭(すみ)」は、その質、量からして、農業用土壌改良材として利用されることはあっても、工業用材料として有効活用されることはなかったのが実情である。

【0004】この発明は、以上のような状況に鑑み、米糠油製造業に係わるものとして、脱脂糠の有効利用に関して極めて強い関心を抱き、長年に渡って様々な方面からの技術開発、研究に取り組み、山形大学工学部および山形県工業技術センターの指導も得たことから、茲に来て、遂に脱脂糠を始めとし、粉碎した初殻や、小麦をひいて粉にしたときに皮屑として出る麩(フスマ)や、場合によっては、蕎麦殻、大豆殻等も加えた麩糠類を原材料として、所望する形状の製品に簡単に成形可能であつて、その応用範囲も、例えば、外壁材等の建材や家具、梱包用素材といった極めて身近な素材を始め、軸受け部品その他の機械部品等に、更には、電解精製して導電材料、発熱体、電子部品等にも成形できる新規な多孔性炭素材料製品および硬質多孔性炭素材料製品の製造方法を完成、実用化することに成功したものである。以下では、その構成を、幾つかの実施例と共に詳述していくこととする。

【0005】

【発明の構成】この発明の多孔性炭素材料製品の製造方法は、基本的に次のとおりの構成を要旨とするものである。即ち、米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を所定粒度以下に造粒する工程、それら粒状物を所望する金型内に充填した上、加圧、脱気しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って所望する最終焼成温度にまで達させて焼成、炭化する工程、および最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とからなる多孔性炭素材料製品の製造方法である。

【0006】更に具体的には、20メッシュアンダーの米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を、60～80℃程度まで加温して揮発性物質を除去しながら造粒する工程、篩に掛けて所定粒度以下に造粒した粒状物を、所望する金型内に充填してから加圧、脱気を繰り返しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を、不活性ガス雰囲気中または真空中で焼成、炭化する工程、および最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とからなる多孔性炭素材料製品の製造方法である。

【0007】更に、この発明には、粒度を調整した米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入

り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を加温して揮発性物質を除去しながら造粒する工程、篩に掛けて所定粒度以下に造粒した粒状物を、所望する金型内に充填してから加圧、脱気を繰り返しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を、不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って昇温させていき、最終焼成温度で略700℃以上の温度で焼成、炭化する工程、および最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とからなる硬質多孔性炭素材料製品の製造方法、より具体的には、20メッシュアンダーの米糠や麩等の麩糠類に、熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水を加えて混練する工程、熱硬化性樹脂等の混練された麩糠類を、60～80℃程度まで加温して揮発性物質を除去しながら造粒する工程、篩に掛けて所定粒度以下に造粒した粒状物を、所望する金型内に充填してから加圧、脱気を繰り返しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を、不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って昇温させていき、最終焼成温度略700℃以上の温度で焼成、炭化する工程、最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程、およびその製品を酸性水溶液中で電解精製処理する工程とからなる硬質多孔性炭素材料製品の製造方法も、包含されている。

【0008】麩糠類としては、米糠油を搾油した後に大量に残る脱脂糠を始めとし、小麦をひいて粉にしたときに皮屑として出る麩、更には、初殻や蕎麦殻、大豆殻、グルテンフィード(トウモロコシの皮や実の滓、即ちコーンスターチを製造したときの残滓)等、穀類を加工処理する過程で発生する粉末状の、あるいは粉碎処理した皮殻を包含しており、それらは、望ましくは、その粒度が一定以下(例えば、脱脂後の糠の場合、脱脂過程で焦げたり、固化化した大粒なものを除くために、12メッシュアンダー、最適には20メッシュアンダー)に揃うよう、篩に掛けたものが採用されるようにし、その後の成形性や素材構造の均質化等に有利なものとすべきである。

【0009】熱硬化性樹脂としては、代表的なフェノール樹脂を、例えば、約10～60重量パーセント程度に希釈したものを採用することによって、麩糠類への混合、攪拌作業を円滑にすることができて望ましく、また、その混合割合は、麩糠類の種類によっても異なるが、例えば脱脂後の糠の場合であれば約5～80重量パーセント程度、麩(ふすま)であれば約5～70重量パーセント程度、また、グルテンフィードであれば約5～60重量パーセント程度、(但し、何れの場合にも、麩糠類の粒度や含水率、素材温度等の条件によって変更される。)といった具合に、麩糠類に対応した最適な割合で採用され、それら麩糠類への浸透率を調整する必要のある場合には、混合、攪拌作業環境や混合、攪拌後の放置時間の設定等の各種条件が検討されるようにする。

【0010】また、この熱硬化性樹脂の混合、含浸工程では、熱硬化性樹脂の乾燥率の吟味と共に、その後の工程である金型での成形性を勘案し、所定濃度の熱硬化性樹脂の混入に並行して、適量の水を加えたり、あるいは、各種動植物糊料や澱粉、各種糖液等の繋ぎ剤を適量（例えば、脱脂後の糖の場合であれば約5～30重量パーセント程度）混合した水溶液を加えて実施されるようにしたり、あるいは、予め、成形性を良くするための水や繋ぎ剤混合液を、所定濃度の熱硬化性樹脂に混入したものとした上で糖漿類への混合、攪拌作業を実施するようにしたものとするべきである。

【0011】所定の割合まで熱硬化性樹脂を混合させた糖漿類は、60～80℃程度まで加温して揮発分を抜いて、その後の工程に都合の良い状態のものとした上、そのまま粉末状のものを金型内に充填しても差し支えないが、均質な充填構造を実現するためや、ガス抜けを円滑なものとして焼成段階での亀裂の発生を極力防止する等の配慮から、例えば、平面型造粒機や筒型造粒機等の公知の造粒機を使って造粒し、篩に掛けて所定サイズ、例えば12メッシュアンダーの粒度に揃えてから、目的とする製品に応じて用意した金型内に充填し、加圧成形するようにするのが望ましく、この際の加圧成形は、目的製品性状に合致した精密な成形状態を確実に実現されるよう、例えば、加圧過程を数回に分け、その都度脱気しながら実施するようにして、内部から確実にガスが除かれた状態の成型品が得られるようにすべきである。なお、金型内での成型品の形成に際し、成型品（特に最終焼成温度を700℃以下に止めるものの場合等）の強度を高めたり、脱型時の形状安定化のために、必要に応じて補強筋等の芯材を併用することも勿論可能である。

【0012】上記のようにして成形した成型品は、電気炉等の焼成釜の中に並べられて焼成工程に入る。この焼成に際しては、成型品を構成する糖漿類および熱硬化性樹脂が燃焼してしまわないよう、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中、または真空下等といった無酸素状態を維持して実施されることを要し、また、急激な温度上昇を避け、成型品から分解ガスを大量に発生させてしまったり割れやヒビを発生させてしまわないよう注意すべきである。特に、200～400℃付近では、分解に伴う大量のガスが発生するため、この間の昇温速度には十分な配慮がなされるべきであり、例えば、脱脂糖の場合を例にすれば、500℃辺りまでは、毎分1.0～5.0℃程度（樹脂の割合や成型品密度等の条件に応じて決定される。）の昇温速度とすべきである。

【0013】なお、焼成温度としては、最終製品に必要とされる特性、例えば硬度や純度、多孔性や絶縁性、加工性や構造強度等々に応じて、略200℃程度の温度から千数百度の範囲内から最適な温度が選択されることとなり、成型品の形状、大きさ、密度等の焼成具合を左右する各種要素を勘案して、最適な時間に渡って焼成が実

施されるようにする。以上のとおりの基本的な構成からなるこの発明の糖漿類から形成した多孔性炭素材製品、および硬質多孔性炭素材製品が、更に具体的にその技術的思想を把握できるようにするため、幾つかの実施例を以下に説明してみることにする。

【0014】

【実施例1】この事例は、糖漿類中で最も代表的な素材の一つである脱脂糖を採用し、特に硬質の多孔性炭素材製品を製造する方法の代表的な実施例である。

10 「混合工程」油を抽出した脱脂糖を50メッシュの篩に掛け通過したものをを用いて、これにフェノール樹脂〔（株）ホーネンコーポレーション製 豊年レジングルー p x - 1600（商品名）〕を熱硬化性樹脂として24重量パーセントになるように添加し、充分混合する。「造粒工程」揮発分を除去するため、80℃に加熱しながら造粒し、12メッシュのフルイを通過したものを成形原料とする。

20 【0015】「成型工程」ヒーター付金型（内径42mm、長さ60mm）に原料を15g入れ、ハイプレッシャージャッキ（シリンダー内径21mm）によってゲージ圧300kg/cm²で180℃まで加熱しながら成形する。途中、数回ゲージ圧70kg/cm²程度まで解压し、水分や分解ガスのガス抜きを行う。

30 【0016】「焼成工程」焼成炉内で窒素ガスを流しながら焼成する。昇温速度は、室温から250℃まで1.2℃/分、250℃から350℃までを1℃/分、350℃から500℃まで1.2℃/分、500℃で1時間保持、500℃から目的とする温度まで2℃/分、目的温度で2時間保持する。冷却は、1.5℃/分の割合で行った。また、焼成温度が500℃以下の場合は、目的温度まで上記と同じ昇温速度で昇温し、3時間保持した後で同じように冷却する。

【0017】

【実施例2】次は、糖（フスマ）を素材とした多孔性炭素材製品の製造方法の代表的な実施例である。

40 「混合工程」糖を粉碎し、12メッシュの篩に掛けて通過したものに、フェノール樹脂〔（株）ホーネンコーポレーション製 豊年レジングルー p x - 1600（商品名）〕を熱硬化性樹脂として30重量パーセントになるように添加した上、充分に混合する。

「造粒工程」その後、揮発分を除去するため、80℃に加熱しながら造粒し、12メッシュの篩に掛けて通過したものを成形原料とする。

50 【0018】「成型工程」実施例1と全く同じに、ヒーター付金型に上記成形原料を15g入れ、ハイプレッシャージャッキによってゲージ圧300kg/cm²で180℃まで加熱しながら成形する。途中、数回ゲージ圧70kg/cm²程度まで解压し、水分や分解ガスのガス抜きを行う。

【0019】「焼成工程」焼成炉で窒素ガスを流しながら

ら、無酸素状態で焼成する。この際の昇温速度は、室温から250℃まで1.2℃/分、250℃から350℃までを1℃/分、350℃から500℃まで1.2℃/分の割合で昇温させた上、500℃状態を1時間保持し続けた後、再び500℃から900℃までを2℃/分で昇温させ、900℃に達したところでその温度を2時間保持し続け、その後、1.5℃/分の割合で常温まで冷却していく。

【0020】

【実施例3】この実施例は、グルテンフィードを主原料として焼成、炭化する多孔性炭素材製品の製造方法の代表的な事例である。

「混合工程」グルテンフィードを12メッシュの篩に掛け、通過したものにフェノール樹脂〔株〕ホーネンコーポレーション製 豊年レジングルー p x-1600 (商品名) を熱硬化性樹脂として30重量パーセントになるように添加した上、充分に混合する。

「造粒工程」続いて、揮発分を除去するために略80℃に加熱しながら造粒し、それら粒状物を12メッシュの篩に掛け、通過したものを成形原料とする。

【0021】「成形工程」上記した実施例1および2と全く同じ方法で成型する。

「焼成工程」上記実施例2の場合と同じように昇温し、最終焼成温度900℃で2時間焼成する。

【0022】

【作 用】以上のとおりの工程によって構成されるこの発明の製造方法では、主原料となる麩糠類を少なくとも12メッシュアンダー、望ましくは20メッシュアンダーの粒度に調整してから熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水をを加えて混練する混合工程を経た上、金型によるかなり精巧な成型が自在となつて、しかも焼成工程における円滑なガス抜きを実現し得よう、予め12メッシュアンダーに粒度調整する造粒工程を不可欠とし、更に金型での成型工程では、焼成工程におけるヒビ割れを防止する目的から、加圧、脱気を併用して十分なガス抜きを施すことを要し、脱型後、成形品を不活性ガス雰囲気中または真空中で、所定の昇温速度に従って所望する最終焼成温度にまで達させて焼成、炭化する焼成工程と、最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とを必須の構成要件としており、その結果、従来試みられたことのなかった脱脂糠をはじめとする麩糠類を、工業用素材として十分に通用する多機能性素材としての多孔性炭素材製品あるいは硬質多孔性炭素材製品に製造することができるようにしたものである。

【0023】特に、この発明を代表する製造方法として示した各実施例によるもので、その具体的な作用を示してみると、凡そ次のとおりとなる。先ず、実施例1の脱脂糠を主原料とし、この発明の製造方法で製造された硬質多孔性炭素材製品の事例が、図-1に示されている。

これは、900℃で焼成して得られた試料の組成構造の一部を拡大して写し出した電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100倍）であり、この写真から判明するように、この焼成品の場合、主として幅約10数μm、長さ約100μm程度の比較的偏平で、しかも輪郭もはっきりとした空隙部が、1mm² 当り30～50個程度、分散状に存在し、それらの空隙部の間には、一部スポンジ状構造のように数μm程度の無数の細孔を含んでしまった炭素部分も認められるものの、空隙部の大部分が、比較的肉厚で緻密な構造の炭素部分で囲まれ、それら緻密構造の炭素部分は、不規則に屈曲して相互に連続状あるいは積層状となった立体構造を形成していることが解る。

【0024】また、同一条件で混練、型取りした成形品を焼成し、最終焼成温度（最終焼成温度に至るまでの焼成条件は同一とし、最終焼成温度から時々常温まで所定の速度で冷却したもの）毎に、その硬度（ビッカース硬度）を計測（山形大学工学部）し、グラフ化したものが、図-2に示してある。この結果によれば、焼成温度の上昇と共に硬度は増していき、特に、600℃から700℃の間で硬度増加勾配は急激で、それ以上の温度で焼成したものの場合、ビッカース硬度で最大1400～1500、平均でも300以上となる焼成品が得られた。この値は、平均値でも、焼きなまし鋼やガラス状炭素材よりも硬く、最大値では、焼き入れ鋼、窒化鋼以上の硬さにまで達していることを示すものである。

【0025】また、図3には、上記硬度試験に採用した試料と同様にして焼成した焼成品毎に、無潤滑下で往復摩擦試験装置により得られたデータ（山形大学工学部）に基づく摩擦係数を、グラフ化して示してある。このデータから、脱脂糠を素材として焼成したこの発明の多孔性炭素材製品あるいは硬質多孔性炭素材製品は、500℃以上で焼成したものの場合には、摩擦係数が0.15前後となり、極めて摩擦抵抗の少ない製品になり、ベアリング軸受けに代わり、無潤滑軸受け材等としての活用の望める素材であることが判明する。

【0026】図-4には、麩（フスマ）を主原料とし、この発明の製造方法によって得た多孔性炭素材製品の事例が、その電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100倍）によって示してある。この試料の場合、上記した実施例1に比較すると、完全に空洞化した空隙部は少なく、多くの空隙部は、梯子状のように見える略等間隔のセル膜が形成されていたり、それらセル膜が崩れてしまっているような空隙部、言わば、実施例1の完全に空洞化する前段階の断面構造の空隙部と、それらに混じって、スポンジ状構造のような部分を内包していて、先のセル膜構造の空隙部より更に前の段階と見做せる構造部分も含んだ断面構造から成り立っており、空隙部を取り囲む炭素部分は、前記実施例1のものに比較し、肉厚もやや薄く感じられ、それらには細孔も

散在していて、見た目からもややその緻密度も劣っているかのように見える断面構造を呈しているものの、実施例 1 同様、完全に空洞化した空隙部、および未発達空隙部の、空洞あるいは空洞化される前の段階と見做せる部分を取り囲む炭素部分には、確かに緻密化された炭素構造を示しており、それらの炭素部分が不規則に屈曲して相互に連続状あるいは積層状となった立体構造を形成していることが解る。

【0027】したがって、実施例 1 に比較し、完全に空洞化した空隙部、および未発達空隙部の、空洞あるいは空洞化される前の段階と見做せる部分を取り囲む炭素部分が、やや肉厚が薄く、その緻密度も劣って見える上、数ミクロン程度の無数の細孔が存在してスポンジ状構造を呈してしまっているような部分を内包する空隙部の割合が増え、しかも、部分によっては、実施例 1 で肉厚の炭素部分を構成している炭素部分にまでそのスポンジ状構造が連続、拡散してしまっているように見える炭素部分の存在も認められ、このような構造上の違いからか、実施例 1 と同様にして計測したビッカース硬さの測定結果では、表-1 が示すとおり、この黁によるものの値は、糠のそれに加いり引けを取る結果のデータとなつて計測されている。但し、それでも、その平均値 156.7 は、銅やアルミニウム等の金属硬度よりも高い数値を示す。

【0028】図-5 の電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100 倍）には、グルテンフィードを主原料としてなる多孔性炭素材製品の場合が示されている。この事例では、上記実施例 2 よりも完全に空洞化した空隙部の割合は更に減少し、実施例 1 の場合の空隙部に相当すると見做せる部分の大部分は、スポンジ状構造を内包した構造のもので、一部に上記実施例 2 に多く見受けられたような梯子状のように見える略等間隔のセル膜が形成されてなる空隙部も混じった断面構造を呈したものとなっており、したがって、肉厚で緻密化された炭素部分は一部に止まり、大部分が未発達のまま、スポンジ状構造が連続、拡散してしまっている部分が増えているように観察される。このような断面構造に災いされているのかどうかは定かではないが、表-1 に示すとおり、ビッカース硬さでは、上記実施例 1 および 2 何れのそれよりも低い値を示している。但し、それでも平均値では、銅やアルミニウム等のそれよりは高く、116.3 となる。

【0029】

【表 1】

【0030】この発明の製造方法によって製造された多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品は、その代表的な事例として示す上記実施例 1 ないし 3 の電子顕微鏡写真図 3 ないし 5 から理解されるように、同じ有機系繊維質素材であるところの木材を原材料とした従来公知の「木材と熱硬化性樹脂との複合材料を炭素化して得られ

る多孔性炭素製品」が、原材料である木材固有の細胞配列や分子の配列具合、および組成構造の特徴を生かして、例えば細胞壁や細胞内腔の気孔を通じて細胞内に積極的に熱硬化性樹脂を含浸、注入した状態で焼成、炭化する結果、徐々にセルロース、ヘミセルロース、リグニン等の分解、縮重合が始まり、木炭の組織を局部的に結晶化させ、最終的にも木材の組成構造（道管あるいは仮道管等）が殆どそのまま断面形状に反映され、それら炭素部分の間の空隙部が、3 次元的に複雑に入り組んだ断面構造をとって炭素化され、図 6 の電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100 倍）で見られるような断面構造のものとは、かなりの違いが認められ、それら断面構造上の違いからか、この発明の多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素製品は、固有の性能を有しており、特に糠を原材料として千数百度の高温度焼成した硬質多孔性炭素製品では、物理性能上で、それら従前からの多孔性炭素製品を凌ぐ結果が得られる。

【0031】なお、こうした断面構造の特徴は、原材料である黁類が極めて微細な粉末状のものであって、それらを熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水で包み、緊ぎ合わせた状態とした上、更に適度な粒度の粒状物にしてから金型内に充填、成型して焼成、炭化することによって得られるようにしたものであって、金型内に略均質な状態で充填されているこれら粒状物が、加温処理される過程で抜け出す各種ガス分の抜け出し具合や、微細な黁類粉末を繋ぐ熱硬化性樹脂の存在具合、および黁類に本来含まれる灰分（リンやカリウム、シリカ、マグネシウム等）との融合化現象等、木材を原材料として形成されるものにはない幾つかの要素の影響が複雑に絡んでいるものと予想され、したがって、黁類の種類やその粉末度（あまりにも微細すぎるものでは、焼成段階で炭化する前に消失してしまう外、大きすぎるとは黁類の組織構造が現れてしまう虞もあること等々を勘案する。）、それに加えられる熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水の各混合割合、更には、粒状化するときの粒度や金型内への充填具合、焼成温度の昇温速度や最終焼成温度および焼成時間等によっても、この発明の多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品の上記特徴にかなりの違いを生じてしまうことが明らかであることから、予め目的、用途に応じて最適な条件が設定されるようにする必要がある。

【0032】

【効 果】以上のとおりの構成を要旨として実現されるこの発明の多孔性炭素材製品および硬質多孔性炭素材製品の製造方法は、粒度調整した黁類（即ち、脱脂糠を始めとし、小炭をひいて粉にしたときに皮屑として出る黁、更には、初穀や蕎麦殻、大豆殻、グルテンフィード等、穀類を加工処理する過程で発生する粉末状あるいは粉砕処理した皮屑）に、熱硬化性樹脂（特に、フェノール樹脂）、および適量の糊料入り水溶液または水を加

え、混練してから一旦造粒し、それら所定粒度とした粒状物を所望する金型内に充填、成形し、所定の昇温速度で焼成、炭化した上、所定の降温速度で冷却して焼成品に製造する方法としたことから、本来、かなりの微粉末から成る素材であるが故に取り扱いし難く、そのまま成型したのでは通気性が悪く、焼成過程におけるガス抜けを困難にして焼成品に亀裂や破損を生じさせてしまったり、更には熱伝導も悪く、均質な焼成をできなくしてしまっており、到底、工業用素材として見做されることもなかった、言わば廃棄物に近い麩糠類を、自由な形に成型可能とし、しかも、極めて付加価値の高い多種多様な機能（構造強度や摩擦係数・膨脹係数等の物理的機能の外、吸着性や断熱性、耐燃性、耐薬品性、耐候性、通電性、電磁シールド性等といった作用的機能）を有する高機能製品化することを可能にするという秀れた製造方法を確立しているものである。

【0033】このように、この発明の製造方法は、同じ有機系繊維質素材であるところの木材を原材料とした従来公知の「木材と熱硬化性樹脂との複合材料を炭素化して得られる多孔性炭素製品」の製造方法のように、基本的に木質部へ熱硬化性樹脂を含浸したものを焼成、炭化して製造する製造方法のように、焼成化した後で切削、研磨して始めて目的製品が得られるようにしたり、あるいは予め木質材をチップ化して熱硬化性樹脂を含浸したもので金型成型するとしても、精密な形状とするには、その後において仕上げ加工工程を必要とする製造方法とは異なり、極めて成型製造がし易く、しかも、その製造方法によって得られる多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品は、上記代表的な実施例によって製造されたものの電子顕微鏡写真である図3、図4、図5によって確認されたとおり、極めて特徴ある断面構造を有するものとなり、十分工業用各種製品の素材としての活用が可能なものにすることができるという特徴を奏するものである。

【0034】叙上の如く、この発明の多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品製造方法は、脱脂糠を始

めとし、小麦をひいて粉にしたときに皮屑として出る麩、更には、切殻や蕎麦殻、大豆殻、グルテンフィード等、穀類を加工処理する過程で発生する微細な粉末状あるいは粉碎処理した皮殻等といった、これまでは主として農業用資材としてしか利用方法のなかった麩糠類を、極めて応用範囲の広い工業用資材として有効活用することを可能にするものであって、利用しようとしても高価で加工性の悪かった従前までのセラミックス素材の適用分野への進出が望めることから、職域の拡大の可能な麩糠類処理加工業者はもとよりのこと、各種工業製品製造業者や一般ユーザー、ひいては麩糠類の取り扱いに苦慮してきた農業生産業者からも高い評価がなされるものと予想される。

【図面の簡単な説明】

この発明を代表する製造方法によって製造された多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品に関するものである。

【図 1】麩糠類を主原料として製造された硬質多孔性炭素製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真（倍率：100倍）である。

【図 2】同上硬質多孔性炭素製品の焼成温度毎のビッカース硬度を示すグラフである。

【図 3】図1の実施例と同様にして得られた硬質多孔性炭素製品の焼成温度毎の摩擦計数値を示すグラフである。

【図 4】麩（フスマ）を主原料として製造された硬質多孔性炭素製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真（倍率：100倍）である。

【図 5】グルテンフィードを主原料として製造された硬質多孔性炭素製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真（倍率：100倍）である。

【図 6】木質材（中質繊維板）を主原料として製造された公知の硬質多孔性炭素製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真（倍率：100倍）である。

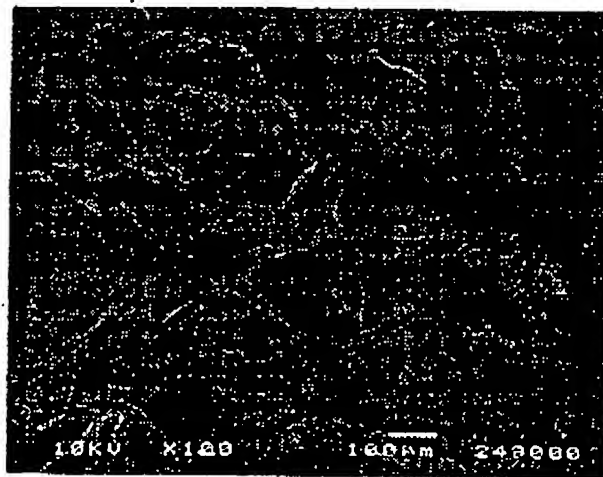
【表-1】

900℃焼成品のビッカース硬さ

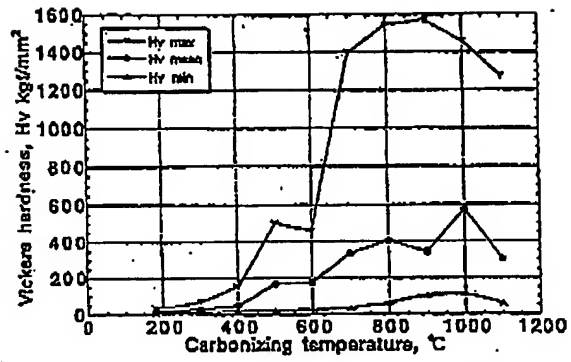
磁 粉 類 (品 名)	ビ ッ カ ー ス 硬 さ		
	最 大 値	最 小 値	平 均 値
脱 脂 鉄	1570.0	107.0	342.0
結 (フスマ)	473.0	10.7	156.7
グルテンフィード	244.0	30.1	116.3

【図1】

図面代用写真

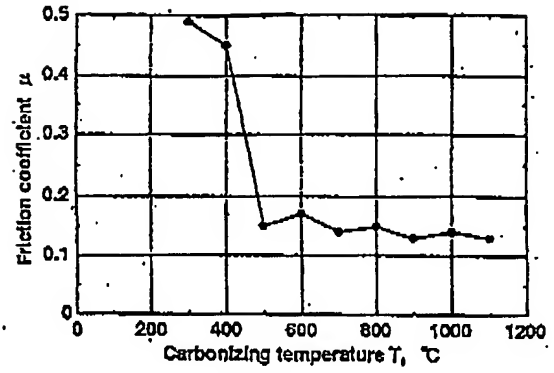


【図2】



炭化温度とビッカース硬度

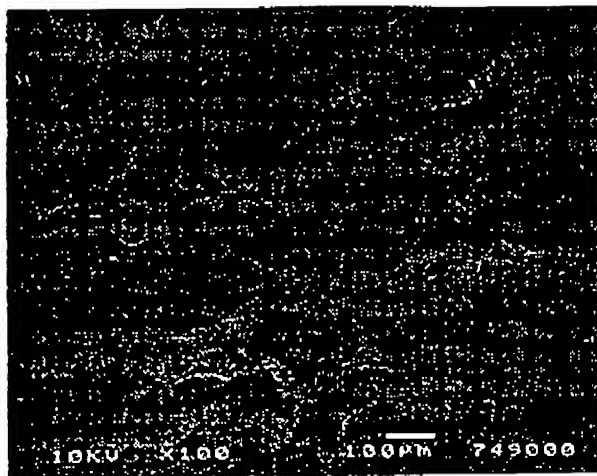
【図3】



炭化温度と摩擦係数

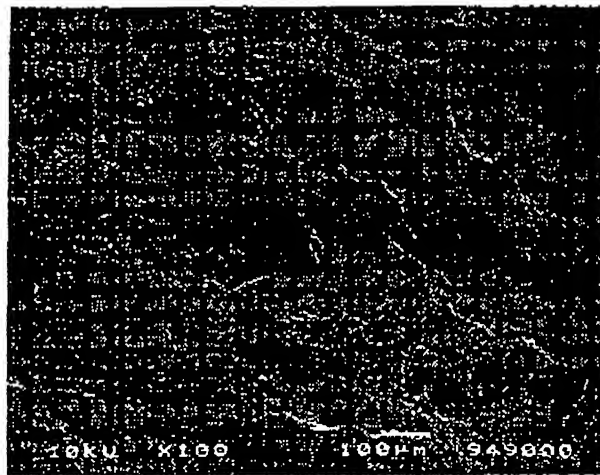
【図4】

図面代用写真



【図5】

図面代用写真



【図6】

図面代用写真



 フロントページの続き

(72)発明者 高橋 武彦
 山形県天童市一日町四丁目1番2号 三和
 油脂株式会社内

(72)発明者 堀切川 一 男
 山形県米沢市城南四丁目3番16号 山形大
 学工学学部内

特開平10-101453

を、所望する金型内に充填してから加圧、脱気を繰り返しながら成形する工程、金型から脱型した成型品を、不活性ガス雰囲気中または真空中で所定の昇温速度に従って昇温させていき、最終焼成温度略700℃以上の温度で焼成、炭化する工程、最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程、およびその製品を酸性水溶液中で電解精製処理する工程とからなる硬質多孔性炭素材製品の製造方法も、包含されている。

【0008】麩糠類としては、米糠油を搾油した後に大気に残る脱脂糠を始めとし、小麦をひいて粉にしたときに皮屑として出る麩、更には、粳穀や蕎麦殻、大豆殻、グルテンフィード（トウモロコシの皮や実の滓、即ちコーンスターチを製造したときの残滓）等、穀類を加工処理する過程で発生する粉末状の、あるいは粉碎処理した皮殻を包含しており、それらは、望ましくは、その粒度が一定以下（例えば、脱脂後の糠の場合、脱脂過程で揚げたり、固化化した大粒なものを除くために、12メッシュアンダー、最適には20メッシュアンダー）に揃うよう、篩に掛けたものが採用されるようにし、その後の成形性や素材構造の均質化等に有利なものとするべきである。

【0009】熱硬化性樹脂としては、代表的なフェノール樹脂を、例えば、約10～60重量パーセント程度に希釈したものを用いることによって、麩糠類への混合、攪拌作業を円滑にすることができて望ましく、また、その混合割合は、麩糠類の種類によっても異なるが、例えば脱脂後の糠の場合であれば約5～80重量パーセント程度、麩（ふすま）であれば約5～70重量パーセント程度、また、グルテンフィードであれば約5～60重量パーセント程度、（但し、何れの場合にも、麩糠類の粒度や含水率、素材温度等の条件によって変更される。）といった具合に、麩糠類に対応した最適な割合で採用され、それら麩糠類への浸透率を調整する必要がある場合には、混合、攪拌作業環境や混合、攪拌後の放置時間の設定等の各種条件が検討されるようにする。

【0010】また、この熱硬化性樹脂の混合、含浸工程では、熱硬化性樹脂の麩糠類への浸透率の吟味と共に、その後の工程である金型での成形性を勘案し、所定濃度の熱硬化性樹脂の混入に並行して、適量の水を加えたり、あるいは、各種動植物糊料や澱粉、各種糖液等の繋ぎ剤を適量（例えば、脱脂後の糠の場合であれば約5～30重量パーセント程度）混合した水溶液を加えて実施されるようにしたり、あるいは、予め、成形性を良くするための水や繋ぎ剤混合液を、所定濃度の熱硬化性樹脂に混入したものとした上で麩糠類への混合、攪拌作業を実施するようにしたものとするべきである。

【0011】所定の割合まで熱硬化性樹脂を混合させた麩糠類は、60～80℃程度まで加温して揮発分を抜いて、その後の工程に都合の良い状態のものとした上、そのまま粉末状のものを金型内に充填しても差し支えはな

いが、均質な充填構造を実現するためや、ガス抜けを円滑なものとして焼成段階での亀裂の発生を極力防止する等の配慮から、例えば、平面型造粒機や筒型造粒機等の公知の造粒機を使って造粒し、篩に掛けて所定サイズ、例えば12メッシュアンダーの粒度に揃えてから、目的とする製品に応じて用意した金型内に充填し、加圧成形するようにするのが望ましく、この際に加圧成形は、目的製品性状に合致した精密な成形状態を確実に実現されるよう、例えば、加圧過程を数回に分け、その都度脱気しながら実施するようにして、内部から確実にガスが除かれた状態の成型品が得られるようにすべきである。なお、金型内での成型品の形成に際し、成型品（特に最終焼成温度を700℃以下に止めるものの場合等）の強度を高めたり、脱型時の形状安定化のために、必要に応じて補強筋等の芯材を併用することも勿論可能である。

【0012】上記のようにして成形した成型品は、電気炉等の焼成釜の中に並べられて焼成工程に入る。この焼成に際しては、成型品を構成する麩糠類および熱硬化性樹脂が燃焼してしまわないよう、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中、または真空中等といった無酸素状態を維持して実施されることを要し、また、急激な温度上昇を避け、成型品から分解ガスを大量に発生させてしまったり割れやヒビを発生させてしまわないよう注意すべきである。特に、200～400℃付近では、分解に伴う大量のガスが発生するため、この間の昇温速度には十分な配慮がなされるべきであり、例えば、脱脂糠の場合を例にすれば、500℃辺りまでは、毎分1.0～5.0℃程度（樹脂の割合や成型品密度等の条件に応じて決定される。）の昇温速度とすべきである。

【0013】なお、焼成温度としては、最終製品に必要なとされる特性、例えば硬度や純度、多孔性や絶縁性、加工性や構造強度等々に応じて、略200℃程度の温度から千数百度の範囲内から最適な温度が選択されることとなり、成型品の形状、大きさ、密度等の焼成具合を左右する各種要素を勘案して、最適な時間に渡って焼成が実施されるようにする。以上のとおりの基本的な構成からなるこの発明の麩糠類から形成した多孔性炭素材製品、および硬質多孔性炭素材製品が、更に具体的にその技術的思想を把握できるようにするため、幾つかの実施例を以下に示してみることにする。

【0014】

【実施例1】この事例は、麩糠類中で最も代表的な素材の一つである脱脂糠を採用し、特に硬質の多孔性炭素材製品を製造する方法の代表的な実施例である。

「混合工程」

油を抽出した脱脂糠を50メッシュの篩に掛け通過したものを用いて、これにフェノール樹脂（株）ホーネンコーポレーション製 豊年レジングルー p x - 1600（商品名）を熱硬化性樹脂として24重量パーセントになるように添加し、充分混合する。

特開平10-101453

「造粒工程」

揮発分を除去するため、80℃に加熱しながら造粒し、12メッシュのフルイを通過したものを成形原料とする。

【0015】「成型工程」

ヒーター付金型（内径42mm、長さ60mm）に原料を15g入れ、ハイプレッシャージャッキ（シリンダー内径21mm）によってゲージ圧300kg/cm²で180℃まで加熱しながら成形する。途中、数回ゲージ圧70kg/cm²程度まで解圧し、水分や分解ガスのガス抜きを行う。

【0016】「焼成工程」

焼成炉内で窒素ガスを流しながら焼成する。昇温速度は、室温から250℃まで1.2℃/分、250℃から350℃までを1℃/分、350℃から500℃まで1.2℃/分、500℃で1時間保持、500℃から目的とする温度まで2℃/分、目的温度で2時間保持する。冷却は、1.5℃/分の割合で行った。また、焼成温度が500℃以下の場合は、目的温度まで上記と同じ昇温速度で昇温し、3時間保持した後で同じように冷却する。

【0017】

【実施例2】次は、麩（フスマ）を素材とした多孔性炭素材製品の製造方法の代表的な実施例である。

「混合工程」

麩を粉碎し、12メッシュの篩に掛けて通過したものに、フェノール樹脂〔（株）ホーネンコーポレーション製 豊年レジングルー p x-1600（商品名）〕を熱硬化性樹脂として30重量パーセントになるように添加した上、充分に混合する。

「造粒工程」

その後、揮発分を除去するため、80℃に加熱しながら造粒し、12メッシュの篩に掛けて通過したものを成形原料とする。

【0018】「成型工程」

実施例1と全く同じに、ヒーター付金型に上記成形原料を15g入れ、ハイプレッシャージャッキによってゲージ圧300kg/cm²で180℃まで加熱ながら成形する。途中、数回ゲージ圧70kg/cm²程度まで解圧し、水分や分解ガスのガス抜きを行う。

【0019】「焼成工程」

焼成炉で窒素ガスを流しながら、無酸素状態で焼成する。この際の昇温速度は、室温から250℃まで1.2℃/分、250℃から350℃までを1℃/分、350℃から500℃まで1.2℃/分の割合で昇温させた上、500℃状態を1時間保持し続けた後、再び500℃から900℃までを2℃/分で昇温させ、900℃に達したところでその温度を2時間保持し続け、その後、1.5℃/分の割合で常温まで冷却していく。

【0020】

【実施例3】この実施例は、グルテンフィードを主原料として焼成、炭化する多孔性炭素材製品の製造方法の代表的な事例である。

「混合工程」

グルテンフィードを12メッシュの篩に掛け、通過したものにフェノール樹脂〔（株）ホーネンコーポレーション製 豊年レジングルー p x-1600（商品名）〕を熱硬化性樹脂として30重量パーセントになるように添加した上、充分に混合する。

「造粒工程」

続いて、揮発分を除去するために略80℃に加熱しながら造粒し、それら粒状物を12メッシュの篩に掛け、通過したものを成形原料とする。

【0021】「成型工程」

上記した実施例1および2と全く同じ方法で成型する。

「焼成工程」

上記実施例2の場合と同じように昇温し、最終焼成温度900℃で2時間焼成する。

-【0022】

【作 用】以上のとおりの工程によって構成されるこの発明の製造方法では、主原料となる麩類を少なくとも12メッシュアンダー、望ましくは20メッシュアンダーの粒度に調整してから熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水をを加えて混練する混合工程を経た上、金型によるかなり精巧な成型が自在となって、しかも焼成工程における円滑なガス抜きを実現し得るよう、予め12メッシュアンダーに粒度調整する造粒工程を不可欠とし、更に金型での成型工程では、焼成工程におけるヒビ割れを防止する目的から、加圧、脱気を併用して十分なガス抜きを施すことを要し、脱型後、成形品を不活性ガス雰囲気中または真空中で、所定の昇温速度に従って所望する最終焼成温度にまで達させて焼成、炭化する焼成工程と、最終焼成温度から所定降温速度で常温まで冷却する工程とを必須の構成要件としており、その結果、従来試みられたことのなかった脱脂麩をはじめとする麩類を、工業用素材として十分に通用する多機能性素材としての多孔性炭素材製品あるいは硬質多孔性炭素材製品に製造することができるようにしたものである。

【0023】特に、この発明を代表する製造方法として示した各実施例によるもので、その具体的な作用を示してみると、凡そ次のとおりとなる。まず、実施例1の脱脂麩を主原料とし、この発明の製造方法で製造された硬質多孔性炭素材製品の事例が、図-1に示されている。これは、900℃で焼成して得られた試料の組成構造の一部を拡大して写し出した電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100倍）であり、この写真から判明するように、この焼成品の場合、主として幅約10数μm、長さ約100μm程度の比較的偏平で、しかも輪郭もはっきりとした空隙部が、1mm²当り30

特開平10-101453

～50個程度、分散状に存在し、それらの空隙部の間には、一部スポンジ状構造のように数 μm 程度の無数の細孔を含んでしまった炭素部分も認められるものの、空隙部の大部分が、比較的肉厚で緻密な構造の炭素部分で囲まれ、それら緻密構造の炭素部分は、不規則に屈曲して相互に連続状あるいは積層状となった立体構造を形成していることが解る。

【0024】また、同一条件で混練、型取りした成形品を焼成し、最終焼成温度（最終焼成温度に至るまでの焼成条件は同一とし、最終焼成温度から夫々常温まで所定の速度で冷却したもの）毎に、その硬度（ビッカース硬度）を計測（山形大学工学部）し、グラフ化したものが、図-2に示してある。この結果によれば、焼成温度の上昇と共に硬度は増していき、特に、600℃から700℃の間で硬度増加勾配は急激で、それ以上の温度で焼成したものの場合、ビッカース硬度で最大1400～1500、平均でも300以上となる焼成品が得られた。この値は、平均値でも、焼きなまし鋼やガラス状炭素材よりも硬く、最大値では、焼き入れ鋼、窒化鋼以上の硬さにまで達していることを示すものである。

【0025】また、図3には、上記硬度試験に採用した試料と同様にして焼成した焼成品毎に、無潤滑下で往復摩擦試験装置により得られたデータ（山形大学工学部）に基づく摩擦係数を、グラフ化して示してある。このデータから、脱脂糖を素材として焼成したこの発明の多孔性炭素材製品あるいは硬質多孔性炭素材製品は、500℃以上で焼成したものの場合には、摩擦係数が0.15前後となり、極めて摩擦抵抗の少ない製品になり、ベアリング軸受けに代わり、無潤滑軸受け材等としての活用の望める素材であることが判明する。

【0026】図-4には、黈（フスマ）を主原料とし、この発明の製造方法によって得た多孔性炭素材製品の半例が、その電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100倍）によって示してある。この試料の場合、上記した実施例1と比較すると、完全に空洞化した空隙部は少なく、多くの空隙部は、梯子状のように見える略等間隔のセル膜が形成されていたり、それらセル膜が崩れてしまっているような空隙部、言わば、実施例1の完全に空洞化する前段階の断面構造の空隙部と、それらに混じって、スポンジ状構造のような部分を内包していて、先のセル膜構造の空隙部より更に前の段階と見做せる構造部分も含んだ断面構造から成り立っており、空隙部を取り囲む炭素部分は、前記実施例1のものに比較し、肉厚もやや薄く感じられ、それらには細孔も散在していて、見た目からもややその緻密度も劣ってい

るかのように見える断面構造を呈しているものの、実施例1同様、完全に空洞化した空隙部、および未発達空洞部の、空洞あるいは空洞化される前の段階と見做せる部分を取り囲む炭素部分には、確かに緻密化された炭素構造を示しており、それらの炭素部分が不規則に屈曲して相互に連続状あるいは積層状となった立体構造を形成していることが解る。

【0027】したがって、実施例1に比較し、完全に空洞化した空隙部、および未発達の空洞部の、空洞あるいは空洞化される前の段階と見做せる部分を取り囲む炭素部分が、やや肉厚が薄く、その緻密度も劣って見える上、数ミクロン程度の無数の細孔が存在してスポンジ状構造を呈してしまっているような部分を内包する空隙部の割合が増え、しかも、部分によっては、実施例1で肉厚の炭素部分を構成している炭素部分にまでそのスポンジ状構造が連続、拡散してしまっているように見える炭素部分の存在も認められ、このような構造上の違いからか、実施例1と同様にして計測したビッカース硬度の測定結果では、表-1が示すとおり、この黈によるものの値は、黈のそれにかなり引けを取る結果のデータとなって計測されている。但し、それでも、その平均値156.7は、銅やアルミニウム等の金属硬度よりも高い数値を示す。

【0028】図-5の電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100倍）には、グルテンフィードを主原料としてなる多孔性炭素材製品の場合が示されている。この事例では、上記実施例2よりも完全に空洞化した空隙部の割合は更に減少し、実施例1の場合の空隙部に相当すると見做せる部分の大部分は、スポンジ状構造を内包した構造のもので、一部に上記実施例2に多く見受けられたような梯子状のように見える略等間隔のセル膜が形成されてなる空隙部も混じった断面構造を呈したものとなっており、したがって、肉厚で緻密化された炭素部分は一部に止まり、大部分が未発達のままで、スポンジ状構造が連続、拡散してしまっている部分が増えているように観察される。このような断面構造に災いされているのかどうかは定かではないが、表-1に示すとおり、ビッカース硬度では、上記実施例1および2何れのそれよりも低い値を示している。但し、それでも平均値では、銅やアルミニウム等のそれよりは高く、116.3となる。

【0029】

【表1】

特開平10-101453

麩 類 (品 名)	ビ ッ カ ー ス 硬 さ		
	最 大 値	最 小 値	平 均 値
脱 脂 麩	1570.0	107.0	342.0
麩 (フ ス マ)	473.0	18.7	156.7
グルテンフィード	244.0	30.1	116.3

【0030】この発明の製造方法によって製造された多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品は、その代表的な半例として示す上記実施例1ないし3の電子顕微鏡写真図3ないし5からも理解されるように、同じ有機系繊維質素材であるところの木材を原材料とした従来公知の「木材と熱硬化性樹脂との複合材料を炭素化して得られる多孔性炭素製品」が、原材料である木材固有の細胞配列や分子の配列具合、および組成構造の特徴を生かして、例えば細胞壁や細胞内腔の気孔を通じて細胞内に積極的に熱硬化性樹脂を含浸、注入した状態で焼成、炭化する結果、徐々にセルロース、ヘミセルロース、リグニン等の分解、縮重合が始まり、木炭の組織を局部的に結晶化させ、最終的にも木材の組成構造（道管あるいは仮道管等）が殆どそのまま断面形状に反映され、それら炭素部分の間の空隙部が、3次元的に複雑に入り組んだ断面構造をとって炭素化され、図6の電子顕微鏡写真（撮影：山形県工業技術センター 倍率：100倍）で見られるような断面構造のものとは、かなりの違いが認められ、それら断面構造上の違いから、この発明の硬質多孔性炭素製品は、固有の性能を有しており、特に糖を原材料として千数百度の高温焼成した硬質多孔性炭素製品では、物理性能上で、それら従来からの多孔性炭素製品を凌ぐ結果が得られる。

【0031】なお、こうした断面構造の特徴は、原材料である麩類が極めて微細な粉末状のものであって、それらを熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水で包み、繋ぎ合わせた状態とした上、更に適度な粒度の粒状物にしてから金型内に充填、成型して焼成、炭化することによって得られるようにしたものであって、金型内に略均質な状態で充填されているこれら粒状物が、加温処理される過程で抜け出す各種ガス分の抜け出し具合や、微細な麩類粉末を繋ぐ熱硬化性樹脂の存在具合、および麩類に本来含まれる灰分（リンやカリウム、シリカ、マグネシウム等）との融合化現象等、木材

を原材料として形成されるものにはない幾つかの要素の影響が複雑に絡んでいるものと予想され、したがって、麩類の種類やその粉末度（あまりにも微細すぎるものでは、焼成段階で炭化する前に消失してしまう外、大きすぎるとは麩類の組織構造が現れてしまう虞もあること等々を勘案する。）、それに加えられる熱硬化性樹脂、および適量の糊料入り水溶液または水の各混合割合、更には、粒状化するときの粒度や金型内への充填具合、焼成温度の昇温速度や最終焼成温度および焼成時間等によっても、この発明の多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品の上記特徴にかなりの違いを生じてしまうことが明らかであることから、予め目的、用途に応じて最適な条件が設定されるようにする必要がある。

【0032】

【効 果】以上のとおりの構成を要旨として実現されるこの発明の硬質多孔性炭素材料製品の製造方法は、粒度調整した麩類（即ち、脱脂麩を始めとし、小麦をひいて粉にしたときに皮屑として出る麩、更には、粳穀や蕎麦穀、大豆穀、グルテンフィード等、穀類を加工処理する過程で発生する粉末状あるいは粉砕処理した皮殻）に、熱硬化性樹脂（特に、フェノール樹脂）、および適量の糊料入り水溶液または水を加え、混練してから一旦造粒し、それら所定粒度とした粒状物を所望する金型内に充填、成形し、所定の昇温速度で焼成、炭化した上、所定の降温速度で冷却して焼成品に製造する方法としたことから、本米、かなりの微粉末から成る素材であるが故に取り扱いし難く、そのまま成型したのでは通気性が悪く、焼成過程におけるガス抜けを困難にして焼成品に亀裂や破損を生じさせてしまったり、更には熱伝導も悪く、均質な焼成をできなくしてしまったり、到底、工業用素材として見做されることもなかった、言わば廃棄物に近い麩類を、自由な形に成型可能とし、しかも、極めて付加価値の高い多種多様な機能（構造強度や摩擦係数・膨脹係数等の物理的機能の外、吸着性や断熱性、耐熱

特開平10-101453

性、耐薬品性、耐候性、通電性、電磁シールド性等といった作用的機能)を有する高機能製品化することを可能にするという秀れた製造方法を確立しているものである。

【0033】このように、この発明の製造方法は、同じ有機系繊維質素材であるところの木材を原材料とした従来公知の「木材と熱硬化性樹脂との複合材料を炭素化して得られる多孔性炭素製品」の製造方法のように、基本的に木質部へ熱硬化性樹脂を含浸したものを焼成、炭化して製造する製造方法のように、焼成化した後で切削、研磨して始めて目的製品が得られるようにしたり、あるいは予め木質材をチップ化して熱硬化性樹脂を含浸したもので金型成型するとしても、精密な形状とするには、その後において仕上げ加工工程を必要とする製造方法とは異なり、極めて成型製造がし易く、しかも、その製造方法によって得られる多孔性炭素製品および硬質多孔性炭素製品は、上記代表的な実施例によって製造されたものの電子顕微鏡写真である図3、図4、図5によって確認されたとおり、極めて特徴ある断面構造を有するものとなり、十分工業用各種製品の素材としての活用が可能なるものにすることができるといふ特徴を奏するものである。

【0034】叙上の如く、この発明の硬質多孔性炭素材製品の製造方法は、脱脂糠を始めとし、小炭をひいて粉にしたときに皮屑として出る麩、更には、粳穀や蕎麦殻、大豆殻、グルテンフィード等、穀類を加工処理する過程で発生する微細な粉末状あるいは粉碎処理した皮殻等といった、これまでは主として農業用資材としてしか

利用方法のなかった麩糠類を、極めて応用範囲の広い工業用資材として有効活用することを可能にするものであって、利用しようとしても高価で加工性の悪かった従前までのセラミックス素材の適用分野への進出が望めることから、職域の拡大の可能な麩糠類処理加工業者はもとよりのこと、各種工業製品製造業者や一般ユーザー、ひいては麩糠類の取り扱いに苦慮してきた農業生産業者からも高い評価がなされるものと予想される。

【図面の簡単な説明】

この発明を代表する製造方法によって製造された硬質多孔性炭素材製品に関わるものである。

【図1】麩糠類を主原料として製造された硬質多孔性炭素材製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真(倍率:100倍)である。

【図2】同上硬質多孔性炭素材製品の焼成温度毎のビッカース硬度を示すグラフである。

【図3】図1の実施例と同様にして得られた硬質多孔性炭素材製品の焼成温度毎の摩擦計数値を示すグラフである。

【図4】麩(フスマ)を主原料として製造された硬質多孔性炭素材製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真(倍率:100倍)である。

【図5】グルテンフィードを主原料として製造された硬質多孔性炭素材製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真(倍率:100倍)である。

【図6】木質材(中質繊維板)を主原料として製造された公知の硬質多孔性炭素材製品の断面構造を示す電子顕微鏡写真(倍率:100倍)である。